

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-199862

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月18日

C 23 C 14/08
14/246926-4K
8520-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 錫を含む物理蒸着用酸化インジウム焼結体

⑯ 特 願 昭62-32414

⑰ 出 願 昭62(1987)2月17日

⑱ 発 明 者	水 橋 衛	神奈川県横浜市旭区白根町1219-47
⑲ 発 明 者	鈴 木 巧 一	神奈川県横浜市金沢区金沢町49-31
⑳ 発 明 者	高 木 悟	神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1
㉑ 出 願 人	旭硝子株式会社	東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
㉒ 代 理 人	弁理士 梅村 繁郎	外1名

明 細 書

〔従来の技術〕

1. 発明の名称

錫を含む物理蒸着用酸化インジウム焼結体

2. 特許請求の範囲

(1) In-Sn合金を酸化し、これを粉砕して粉末状とし、次いで成型して焼結したことを特徴とする錫を含む物理蒸着用酸化インジウム焼結体。

(2) In-Sn合金を金属塩化した後酸化し、これを粉砕して粉末状とし、次いで成型して焼結したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の錫を含む物理蒸着用酸化インジウム焼結体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、真空蒸着用ITOタブレットやスパッタリング用ITOターゲットなどとして使用される錫を含む物理蒸着用酸化インジウム焼結体に関するものである。

従来から錫を含む酸化インジウム焼結体（以下ITO焼結体と略す）を用いて、電子ビーム加熱蒸着法、スパッタリング法などの物理蒸着法により錫を含む酸化インジウム膜（以下ITO膜と略す）を形成することが試みられており、高温に加熱した基板上に条件を選んで蒸着すれば、比抵抗 $2.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度のITO膜が得られることは知られている。

一般に、このITO焼結体の形成方法としては、種々の方法が知られているが、基本的には、酸化インジウム(In_2O_3)粉体と酸化錫(SnO_2)粉体を適当な量だけ混合し、成型し、次いでこれを仮焼成して粉砕し、再び粉末とした後、もう一度成型焼結するという方法がとられてきた。しかし、従来よりも、比抵抗の小さい錫を含む酸化インジウム膜（以下ITO膜と略す）、例えば $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 以下の比抵抗を持つITO膜を得るという目的には、酸化状態の制御という点で、これまでのような物理蒸着用の

I T O 焼結体では不十分であった。

[発明の解決しようとする問題点]

本発明の目的は、従来の物理蒸着用の I T O 焼結体が有していた欠点を解消し、これまで得られている比抵抗 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ の I T O 膜の特性を大幅に上回る低抵抗の I T O 膜を得ることができる物理蒸着用の I T O 焼結体を提供しようとするものである。従来の物理蒸着用の I T O 焼結体、特に真空蒸着用タブレットやスパッタリング用ターゲットの問題点は、 In_2O_3 粉末と SnO_2 粉末を出発原料としているところがあり、そのために最終的に得られた I T O 焼結体の中に SnO_2 粉末が、 In_2O_3 粉末と分離して、残存しているということである。このように Sn が In_2O_3 の格子に置換型で入るなどして完全に固溶しているのではなく、 SnO_2 相が小さなかたまりとして存在していると、蒸発のメカニズムから言って得られる I T O 膜の中にも SnO_2 相が分離した状態で混入してくる可能性は十分考えられる。それらは粒界に偏析するなどして、

2 ~ 20wt% の割合の In-Sn 合金を用意し、これを酸化し、次いで粉碎し、粉末状とし、次いで所定の形状に成型した後焼結する。

本発明においては、 In-Sn 合金を酸化する前に In-Sn 合金を金属塩化するのが好ましい。

更に必要であれば、高密度の焼結体を得るために再び粉碎し、粉末とした後、もう一度所定のタブレット形状；あるいはターゲット形状に成型し、焼結するという工程を加えると、真空蒸着、あるいはスパッタリングの工程の安定化という点で好ましい。

[作用]

従来の製法で製造された I T O 焼結体は出発原料が In_2O_3 、 SnO_2 とともに酸化度の高い粉末であるために、若干のインジウム低級酸化物あるいは、若干の錫低級酸化物が含まれているものの、そのほとんどが In_2O_3 と少量の SnO_2 から成っている。したがって、I T O 膜中に酸素空孔を増すための酸化インジウムの分解は、電子ビーム加熱あるいはスパッタリングのみに依存

散乱の原因となり、移動度を低下させ、比抵抗を引き上げる事ともなる。また SnO_2 の優先蒸発もおこりやすくなり、膜中の Sn 濃度の変動も生じやすくなる。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、酸化錫 (SnO_2) 粉末が分離して存在することなく、 Sn が酸化インジウム (In_2O_3) の格子に完全に固溶している状態により、近づけるために、 In-Sn 合金を出発原料として用い、これを好ましくは一度、金属塩の形を経るなどして、これを酸化するか、あるいは直接的に酸化し、粉末にしたものを成型、焼結あるいは成型、仮焼成、粉碎、成型、焼結の手順を経て、作成したことを特徴とする錫を含む物理蒸着用酸化インジウム焼結体、とりわけ真空蒸着用 I T O タブレットやスパッタリング用 I T O ターゲットを提供するものである。

本発明の I T O 焼結体を製造するに当っては、 In-Sn 合金、特に $\text{In} : 98 \sim 80 \text{wt}\%$ 、 $\text{Sn} :$

しているが、これのみでは、十分とはいえない。

これに対し、本発明により得られる I T O 焼結体は酸素が欠乏した還元状態にあり、このような状態は、膜の酸化度をより制御しやすいという利点がある。すなわち、従来よりも比抵抗を下げるには、ドーパントとしての Sn によるキャリアだけでなく、酸素不足からくる酸素空孔からのキャリアの寄与も必要と考えられる。従って、膜に酸素不足の状態を作ることが必要になるが、同時に移動度も大きくする必要があるので、膜の結晶性をよくしようとして、一般的に基板を $300 \sim 400^\circ \text{C}$ に加熱する。しかし、例えば、E B 蒸着中に In_2O_3 が分解して、 O_2 導入が必要になるとはいうものの、そのような高温で成長する膜の酸化度を制御することは難しい。そこで原料をもっと還元された状態にしておくことにより、その制御を容易にするということである。

[実施例]

実施例 1

In-Sn合金(In: 92.5wt%、Sn: 7.5wt%の組成)を出発原料とし、これを大気中において1300℃に加熱して酸化させた後、これを粉砕して粉末状とした。これを板状に成型し、仮焼成を行なった。さらにそれを粉砕して粉末状とし、これを最終的形狀の25φ×10tの大きさに成型し、真空中で1300℃で常圧焼結させた。得られたタブレットは、緻密で青味がかった黒灰色を呈した。これらのタブレットを出発原料とし、電子ビーム蒸着法により、300℃に加熱したガラス基板上に形成したところ、蒸発速度を最適値に制御することにより、比抵抗が $1.1 \sim 1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ のITO膜が得られた。

実施例 2

In-Sn合金(In: 92.5wt%、Sn: 7.5wt%の組成)を出発原料とし、これを金属塩化した。次いでこれを大気中で1300℃に加熱して酸化させた後、これを粉砕して粉末状とした。これを

板状に成型し、仮焼成を行なった。さらにそれを粉砕して粉末状とし、これを最終的形狀の25φ×10tの大きさに成型し、真空中で1300℃で常圧焼結させた。得られたタブレットは、緻密で青味がかった黒灰色を呈した。これらのタブレットを出発原料とし、電子ビーム蒸着法により、300℃に加熱したガラス基板上に形成したところ、蒸発速度を最適値に制御することにより、比抵抗が $1.1 \sim 1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ のITO膜が得られた。

比較例 1

酸化インジウム(In_2O_3)粉体と酸化錫(SnO_2)粉体とを酸化錫の組成比が7.5wt%となる様に均一に混合した後、成型し次いで仮焼成を行なった。さらに、これを粉砕して粉体状にし、これを25mm×10mmの大きさのタブレット形状に成型し、次いで大気中800℃で焼結させた。この様にして得られたタブレットを蒸発原料として電子ビーム加熱蒸着法により350℃に加熱したガラス基板上に実施例1と同様な条件で

ITO膜を形成したところ、実施例1により得られたITO膜より比抵抗の高い $3.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ のITO膜が得られた。

[発明の効果]

本発明のITO焼結体を用いることにより、比抵抗が従来の $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 前後から $1.1 \sim 1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ITO膜が得られるようになった。これらのITO膜は、酸素空孔によるキャリア濃度が大きく、移動度の増大により低抵抗のものが得られるが、かかる効果は前述のような作用によるものと考えられる。本発明のもう1つの利点は、出発原料として、InとSnとを最初から混ぜた状態で、特にIn-Sn合金を用いるため、従来のような、粉砕、混合のプロセスが簡略化できることである。これにより、製造のコストダウンも可能になる。

特に本発明のITO焼結体は、EB加熱(電子線加熱)真空蒸着用のタブレット用として最適である。

代理人 得村 崇 名



PAT-NO: JP363199862A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63199862 A
TITLE: TIN-CONTAINING INDIUM-OXIDE
SINTERED COMPACT FOR PHYSICAL
VAPOR DEPOSITION
PUBN-DATE: August 18, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIZUHASHI, MAMORU	
SUZUKI, KOICHI	
TAKAGI, SATORU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI GLASS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP62032414
APPL-DATE: February 17, 1987

INT-CL (IPC): C23C014/08 , C23C014/24

US-CL-CURRENT: 204/298.13

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled sintered compact capable of forming an indium oxide film with low specific resistivity, by oxidizing an In-Sn alloy, crushing the above, and subjecting the resulting powder to compacting and sintering.

CONSTITUTION: The In-Sn alloy is used as starting material, which is oxidized, preferably, after allowed once to take the form of metallic slat, etc., or is directly oxidized. Subsequently, the alloy is crushed, and the resulting powder is subjected

to compacting and sintering or to compacting, temporary sintering, crushing, compacting, and sintering in succession. By the above method, the state where an SnO₂ powder does not exist separately but Sn exists in the form of perfect solid solution in In₂O₃ lattices can be approached. By using this sintered compact, an ITO film in which specific resistivity is reduced from the conventional value, about $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, to $1.1 \sim 1.2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio